

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-161137

(43)Date of publication of application : 06.06.2003

(51)Int.Cl.

F01N 3/02
B01D 39/14
B01D 39/20
B01D 53/94
B01J 23/58
F01N 3/08
F01N 3/10
F01N 3/24
F01N 3/28

(21)Application number : 2001-360911

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 27.11.2001

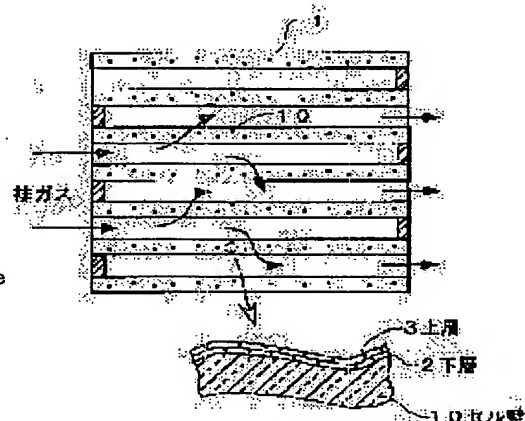
(72)Inventor : OGURA YOSHITSUGU

(54) PARTICULATE FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the deterioration of combustion performance of a particulate caused by the decrease of a noble metal carrying amount, and also suppress the sulfur poison of an NOX occlusion material.

SOLUTION: A lower layer 2 which is formed by making an oxide carrier carry the NOX occlusion material and noble metal, and an upper layer 3 which is formed by making an oxide having an oxygen storing/discharging capacity carry the noble metal, are formed on a cell wall 10 comparting the cells from each other. By separating the upper layer having the function of burning the particulate and the lower layer having the function of controlling NOX emission, the sulfur poison is suppressed, the activity deterioration of noble metal caused by the occlusion material is also suppressed, and the combustion of the particulate is accelerated by including the oxide having the oxygen storing/discharging capacity.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-161137

(P2003-161137A)

(43) 公開日 平成15年6月6日 (2003.6.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
F 0 1 N 3/02	3 2 1	F 0 1 N 3/02	3 2 1 A 3 G 0 9 0
	3 0 1		3 0 1 C 3 G 0 9 1
B 0 1 D 39/14		B 0 1 D 39/14	B 4 D 0 1 9
			C 4 D 0 4 8
39/20		39/20	Z 4 G 0 6 9
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-360911(P2001-360911)

(22) 出願日 平成13年11月27日 (2001. 11. 27)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 小倉 義次

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

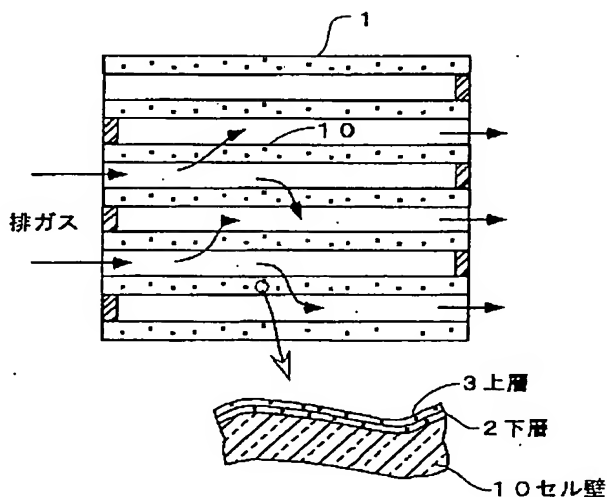
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パティキュレートフィルタ

(57) 【要約】

【課題】 貴金属の担持量の低減に伴うパティキュレートの燃焼性能の低下を抑制するとともに、NO_x 吸蔵材の硫黄被毒も抑制する。

【解決手段】 セルどうしを区画するセル壁10に、酸化物担体にNO_x 吸蔵材と貴金属とを担持してなる下層2と、酸素吸蔵放出能を有する酸化物に貴金属を担持してなる上層3を形成した。パティキュレートを燃焼させる機能をもつ上層と、NO_x 浄化能をもつ下層とに分離することで硫黄被毒を抑制できるとともにNO_x 吸蔵材による貴金属の活性低下が抑制され、上層に酸素吸蔵放出能を有する酸化物を有することでパティキュレートの燃焼が促進される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 互いに平行に延びる複数のセルをもつ略筒状をなし、複数の該セルは一端面で市松模様状に閉塞され、一端面で閉塞されていない該セルが他端面で閉塞されて他端面でも市松模様状に閉塞されてなるパティキュレートフィルタであって、

該セルどうしを区画するセル壁には、酸化物担体に NO_x 吸蔵材と貴金属とを担持してなる下層と、酸素吸蔵放出能を有する酸化物に貴金属を担持してなり該下層の表面に形成された上層と、よりなる触媒層が形成されていることを特徴とするパティキュレートフィルタ。

【請求項 2】 前記酸素吸蔵放出能を有する酸化物は、 CeO_2 、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物、及び Fe_2O_3 から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 に記載のパティキュレートフィルタ。

【請求項 3】 前記貴金属の担持量は上層の方が下層より多い請求項 1 に記載のパティキュレートフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディーゼルエンジンの排ガス流路などに配置され、排ガス中のパティキュレートを捕集するパティキュレートフィルタに関し、詳しくは触媒機能を有するパティキュレートフィルタに関する。

【0002】

【従来の技術】ディーゼルエンジンの排ガス流路には、排ガス中の煤などのパティキュレートを捕集するために、従来よりディーゼルパティキュレートフィルタ

(以下、DPF という) が配置されている。この DPF は、コーゼライトなどの耐熱性セラミックスからハニカム形状に形成され、複数のセル (ハニカム通路) は一端面で市松模様状に閉塞されるとともに、一端面で閉塞されていないセルが他端面で閉塞されて他端面でも市松模様状に閉塞されている。

【0003】この DPF では、流入側端面に開口するセルから流入した排ガスは、そのセルは流出側端面で閉塞されているためそのまま流出側端面から出ることは困難であるので、セルを構成する隔壁を通過して隣接する流出側端面に開口しているセルから流出する。したがって隔壁を通過する際の濾過作用により、排ガス中のパティキュレートは隔壁上あるいは隔壁中に捕集され、流出側端面からはパティキュレートを含まない排ガスが流出する。

【0004】ところで隔壁上あるいは隔壁中に捕集されたパティキュレートは次第に堆積し、これによって隔壁に目詰まりが生じて通気抵抗が大きくなってしまふ。そこで定期的に加熱したり高温の排ガスを通過させることによって、堆積したパティキュレートを燃焼させ濾過作用を回復させるクリーニングが行われている。

【0005】そこで隔壁に白金などの触媒金属を担持

し、その触媒作用によってパティキュレートを燃焼するばかりでなく、排ガス中の炭化水素や一酸化炭素を酸化分解し、窒素酸化物の一部を還元分解することによって、DPF に排ガス浄化触媒機能をもたせることも行われている。このように触媒金属を担持した DPF によれば、堆積したパティキュレートの燃焼温度が低下するので、排ガス温度でパティキュレートを燃焼除去することができ、DPF を連続的に再生することができる。

【0006】例えば特公平 7-106290 号公報には、DPF のセル壁にアルカリ土類金属と白金族金属とを担持した連続再生式 DPF が提案されている。また特開平 9-094434 号公報には、セル壁の細孔内に NO_x 吸蔵材を担持した DPF が提案され、この DPF によればパティキュレートの連続酸化と NO_x の浄化とを行うことができると記載されている。

【0007】ところがディーゼルエンジンからの通常走行域での排ガス温度は 150～500℃と低いために、上記した連続再生式の DPF を用いて堆積したパティキュレートを排ガス中で連続的に再生するためには、低排ガス温度領域で高い酸化速度が必要となり、貴金属の担持量を多くせざるを得なかった。そのため連続再生式の DPF は価格が高くなり、それが普及の妨げとなっている。

【0008】また貴金属と NO_x 吸蔵材の両方を担持した連続再生式 DPF では、使用時に NO_x 吸蔵材が移動して貴金属の表面を覆うために、貴金属の活性が低下するという不具合がある。さらに NO_x 吸蔵材は排ガス中の硫黄酸化物をも吸蔵し、硫酸塩となって NO_x 吸蔵能が消失するという問題もあった。この現象は硫黄被毒と称されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、貴金属の担持量の低減に伴うパティキュレート燃焼性能の低下を抑制するとともに、 NO_x 吸蔵材の硫黄被毒も抑制することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明のパティキュレートフィルタの特徴は、互いに平行に延びる複数のセルをもつ略筒状をなし、複数のセルは一端面で市松模様状に閉塞され、一端面で閉塞されていないセルが他端面で閉塞されて他端面でも市松模様状に閉塞されてなるパティキュレートフィルタであって、セルどうしを区画するセル壁には、酸化物担体に NO_x 吸蔵材と貴金属とを担持してなる下層と、酸素吸蔵放出能を有する酸化物に貴金属を担持してなり下層の表面に形成された上層と、よりなる触媒層が形成されていることにある。

【0011】酸素吸蔵放出能を有する酸化物は、 CeO_2 、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物、及び Fe_2O_3 から選ばれる少なくとも一種であること

が望ましい。また貴金属の担持量は、上層の方が下層より多いことが望ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のバティキュレートフィルタでは、セルどうしを区画するセル壁に、酸化物担体に NO_x 吸蔵材と貴金属とを担持してなる下層と、酸素吸蔵放出能を有する酸化物に貴金属を担持してなり下層の表面に形成された上層と、よりなる触媒層が形成されている。したがって NO_x 吸蔵材は下層のみに含まれ排ガス流路に表出していないので、 NO_x 吸蔵材と硫酸化物との接触確率が低減され、硫酸被毒を抑制することができ耐久後も高い NO_x 浄化能が発現される。

【0013】また上層では、酸素吸蔵放出能を有する酸化物に貴金属が担持されているため、酸素の吸放出によってバティキュレートの燃焼が促進される。そして上層には NO_x 吸蔵材が含まれていないので、貴金属が NO_x 吸蔵材で覆われて失活するような不具合が防止され、貴金属の活性が最大に発現される。これにより貴金属の担持量を低減することができ、安価とすることができる。そしてバティキュレートを堆積に連続して燃焼することができ、バティキュレートフィルタを連続的に再生することができる。

【0014】本発明のバティキュレートフィルタの基体には、コーゼライト、炭化ケイ素などの耐熱性材料から形成された従来のDPFを用いることができる。その大きさ、セル数、気孔率、平均細孔径などは目的に応じて設計すればよい。

【0015】複数のセルを区画するセル壁には、孔径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の細孔が無数に形成され、それらが連通することで、排ガス流入側のセルから排ガス流出側のセルへセル壁を通過して排ガスが流通可能であり、通気性を確保するとともにバティキュレートを濾過できる構造となっている。そしてセル壁には下層と上層とからなる触媒層が形成され、この触媒層は上記細孔の内周表面とセルの内周表面に形成されている。

【0016】下層は、酸化物担体と、酸化物担体に担持された NO_x 吸蔵材及び貴金属とから構成されている。酸化物担体としては、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 CeO_2 、などの一種又は複数種、あるいはこれらから選ばれる複数種の複合酸化物などを用いることができる。中でも比表面積が高く熱安定性に優れた Al_2O_3 が好ましい。また TiO_2 などを用いれば、固体酸性が強いことから硫酸化物の近接が抑制されるため、 NO_x 吸蔵材の硫酸被毒をさらに抑制することができる。

【0017】下層に担持される NO_x 吸蔵材としては、K、Na、Li、Csなどのアルカリ金属、Ba、Ca、Mg、Srなどのアルカリ土類金属、La、Pr、Nd、Smなどの希土類金属の中から選択して用いることができる。中でも NO_x 吸蔵能が高いアルカリ金属が好ましく用いられる。また貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Ir、Ru、Auなどから選択し

て用いることができ、中でも酸化活性が高いPtを少なくとも用いることが好ましい。

【0018】下層のコート量は、フィルタ基体1リットルあたり $50 \sim 150 \text{ g}$ の範囲とすることが好ましい。コート量がこの範囲より少ないと NO_x 吸蔵材及び貴金属の担持量が不足するようになり、この範囲より厚くなると排ガスが通過する細孔の径が小さくなって圧損が増大する。

【0019】また下層における NO_x 吸蔵材の担持量は、フィルタ基体1リットルあたり $0.01 \sim 0.5 \text{ mol}$ とするのがよい。 NO_x 吸蔵材の担持量がこれより少ないと NO_x 浄化能が不足し、これより多く担持すると、下層に担持された貴金属を覆う確率が高くなり貴金属の活性が低下するようになる。

【0020】そして下層における貴金属の担持量は、下層に対して $1 \sim 3 \text{ 重量\%}$ の範囲が好ましい。貴金属の担持量がこの範囲より少ないと NO_x 浄化能が不足し、これより多く担持すると、下層内での担持密度が大き過ぎて高温時に貴金属に粒成長が生じるようになり活性が低下する。

【0021】上層は、酸素吸蔵放出能を有する酸化物と、この酸化物に担持された貴金属とから構成される。この酸化物は酸素吸蔵放出能を有すれば用い得るが、 CeO_2 、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物、及び Fe_2O_3 から選ばれる少なくとも一種であることが特に好ましい。これらの酸化物は酸素吸蔵放出能に特に優れ、かつ耐久性にも優れているからである。

【0022】上層に担持される貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Ir、Ru、Auなどから選択して用いることができ、中でも酸化活性が高いPtを少なくとも用いることが好ましい。

【0023】上層のコート量は、フィルタ基体1リットルあたり $10 \sim 50 \text{ g}$ の範囲とすることが好ましい。コート量がこの範囲より少ないと貴金属の担持量が不足するようになり、この範囲より厚くなると排ガスが通過する細孔の径が小さくなって圧損が増大する。また排ガスが下層に到達しにくくなるため NO_x 浄化能も低下してしまう。

【0024】上層における貴金属の担持量は、バティキュレートの酸化活性を高めるために下層より多くすることが好ましく、上層に対して $1 \sim 10 \text{ 重量\%}$ の範囲が好ましく、 5 重量\% 以上が特に好ましい。貴金属の担持量がこの範囲より少ないとバティキュレートの酸化能に不足し、これより多く担持すると上層内での担持密度が大き過ぎて高温時の粒成長によって活性が低下する。下層と同一の貴金属を担持してもよいし、異なる貴金属を担持することもできる。

【0025】下層又は上層を形成するには、例えば上記酸化物粉末のスラリーを一端面からセル内に流し込み、他端面から吸引することでセル壁に付着させ、それを焼

成した後に所定量の貴金属あるいはNO_x吸蔵材を担持すればよい。また、予め貴金属を担持した酸化物粉末から形成されたスラリーを用いて同様にセル壁に付着させることもできる。

【0026】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0027】（実施例1）図1に本実施例のバティキュレートフィルタの概略構成を示す。このバティキュレートフィルタは、コーゼライトよりなる基体1と、基体1のセル壁10に形成された下層2と、下層2の表面に形成された上層3とから構成されている。基体1は流入側端面に開口し流出側端面が市松状に塞がれたセルと、流入側端面が市松状に塞がれ流出側端面で開口するセルとが交互に形成されたハニカム形状をなしている。なお図1におけるセル壁10の要部拡大図は、排ガスが通過可能な細孔の内部を示している。以下、このバティキュレートフィルタの製造方法を説明し、構成の詳細な説明に代える。

【0028】基体1として、直径100mm、長さ150mmのコーゼライト製のDPFを用意した。このDPFの平均細孔径は30μmであり、気孔率は60%である。

【0029】次にAl₂O₃粉末100重量部と、TiO₂粉末100重量部と、ZrO₂粉末20重量部と、バインダとしてのアルミナゾル3重量部及びイオン交換水40重量部を混合してスラリーを調製し、DPFの排ガス流入側端面からセル内に充填した後に排ガス流出側端面から吸引してセル壁に付着させた。その後120℃で2時間乾燥し500℃で2時間焼成して下コート層を形成した。下コート層はDPFの1リットルあたり120gである。

【0030】続いて所定濃度のジニトロジアンミン白金の硝酸溶液を用意し、下コート層をもつDPFを浸漬した後引き上げて余分な液滴を吹き払い、120℃で2時間乾燥し500℃で1時間焼成して、下コート層にPtを担持した。Ptの担持量は、下コート層に対して1重量%であり、DPFの1リットルあたり1.2gである。

【0031】さらに所定濃度の酢酸カリウムと酢酸リチウムの混合水溶液の所定量を、Ptを担持した下コート層をもつDPFに含浸させ、120℃で2時間乾燥後500℃で1時間焼成してKとLiを担持した。これにより下層2を形成した。DPFの1リットルあたりKは0.2モル、Liは0.1モル担持された。

【0032】一方、平均粒径が約1μmのCeO₂粉末を用意し、所定濃度のジニトロジアンミン白金の硝酸溶液の所定量を含浸した後、蒸発乾固し500℃で1時間焼成してPtを担持したPt/CeO₂粉末を調製した。Ptの担持量は5重量%である。

【0033】このPt/CeO₂粉末とバインダとしてのセリアゾル及びイオン交換水を混合してスラリーを調製し、下層2が形成されたDPFの流入側端面からセル内に充

填した後に流出側端面から吸引して下層2の表面に付着させた。その後120℃で2時間乾燥し500℃で2時間焼成して上層3を形成した。上層3はDPFの1リットルあたり約30g形成され、PtはDPFの1リットルあたり約1.5g担持されている。すなわちDPFの1リットルあたりのPtの担持量は、下層及び上層の合計で約2.7gである。

【0034】（実施例2）下層2のPtの担持量を下層2に対して2重量%としたこと以外は実施例1と同様にして、下層2と上層3を形成した。DPF1リットルあたりのPtの担持量は、下層及び上層の合計で約3.9gである。

【0035】（実施例3）下層2のPtの担持量を下層2に対して2.9重量%としたこと以外は実施例1と同様にして、下層2と上層3を形成した。DPF1リットルあたりのPtの担持量は、下層及び上層の合計で約5.0gである。

【0036】（実施例4）下層2のPtの担持量を下層2に対して2重量%としたこと、上層3のPtの担持量を上層3に対して約8.7重量%としたこと以外は実施例1と同様にして、下層2と上層3を形成した。DPF1リットルあたりのPtの担持量は、下層及び上層の合計で約5.0gである。

【0037】（実施例5）下層2のPtの担持量を下層2に対して3.9重量%としたこと、上層3のPtの担持量を上層3に対して約1重量%としたこと以外は実施例1と同様にして、下層2と上層3を形成した。DPF1リットルあたりのPtの担持量は、下層及び上層の合計で約5.0gである。

【0038】（比較例1）実施例1と同様にして下層1を形成し、CeO₂粉末に代えてAl₂O₃粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして上層2を形成した。DPF1リットルあたりのPtの担持量は、下層及び上層の合計で実施例1と同様の約2.7gである。

【0039】（比較例2）下コート層の形成量をDPF1リットルあたり150gとしたこと、及び下コート層中のPtの担持量を3.3重量%としたこと以外は実施例1と同様にして下層2を形成し、これを比較例2のバティキュレートフィルタとした。DPF1リットルあたりのPtの担持量は5.0gである。

【0040】＜試験・評価＞上記した各フィルタを排気量4.2Lのディーゼルエンジンの排気系にそれぞれ取付け、入りガス温度650℃で50時間の耐久試験を行った。次に耐久試験後の各フィルタを排気量2Lのディーゼルエンジンの排気系にそれぞれ取付け、入りガス温度350℃で3時間運転した。この時のディーゼルバティキュレートの単位時間あたりの排出量(W₀)は、2.9g/時間である。

【0041】上記試験後の各フィルタを120℃で4時間乾燥し、その重量(W₁)をそれぞれ測定した。次いで電

気炉中にて 500℃で 2 時間加熱して堆積しているディーゼルパティキュレートを燃焼し、その後の重量 (W_2) をそれぞれ測定した。これらの値から、次式によってディーゼルパティキュレートの燃焼率をそれぞれ算出し、結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 2 】

$$\text{燃烧率 (\%)} = ((W_1 - W_2) / (3 \times W_0)) \times 100$$

次に、燃焼率を測定後の各フィルタを再び排気量 2 L の*

* ディーゼルエンジンの排気系にそれぞれ取付け、 $A/F=12$ のリッチ条件で燃焼させた排ガスを入りガス温度 600°C で15分間流して、 NO_x 吸蔵材に吸蔵された NO_x を還元脱離させた。その後 $A/F=35$ のリーン運転に切り替え、入りガス温度 300°C における NO_x 吸蔵量を測定した。結果を表1に示す。

【 0 0 4 3 】

【表 1】

	下 層				上 層			全体の Pt担持量 (g/L)	燃焼率 (%)	NO _x 吸蔵量 (mg/L)
	酸化物	コート量 (g/L)	NO _x 吸蔵材	Pt担持量 (重量%)	酸化物	コート量 (g/L)	Pt担持量 (重量%)			
実施例 1	Al ₂ O ₃ + TiO ₂ + ZrO ₂	120	K:0.2 μL/L Li:0.1 μL/L	1.0	CeO ₂	30	5.0	2.7	72	290
実施例 2				2.0	CeO ₂		5.0	3.9	81	320
実施例 3				2.9	CeO ₂		5.0	5.0	86	390
実施例 4				2.0	CeO ₂		8.7	5.0	93	340
実施例 5				3.9	CeO ₂		1.0	5.0	60	310
比較例 1	ZrO ₂	150		1.0	Al ₂ O ₃		5.0	2.7	66	180
比較例 2				3.3	—	—	—	5.0	58	260

【００４４】実施例１～４のフィルタは、従来の構成である比較例３に比べてディーゼルバティキュレート燃焼性能が格段に向上している。これは、各実施例のフィルタでは高温耐久後においても上層３におけるPtの活性点が多く存在していること、及びCeO₂からの酸素が供給されたことが大きく寄与していると考えられる。CeO₂の効果は、実施例１と比較例１の結果からも明らかである。

【0045】NO_xの吸蔵還元は下層で行われるので、基本的には下層のPtの担持量が多いほど耐久後のNO_x吸蔵量が多くなる。しかし実施例1～5のフィルタは比較例2に比べて耐久後のNO_x吸蔵量が多く、ここにはPtの担持量との相関関係は見られない。つまり実施例のフィルタはPtの担持量が比較例2より少なくともNO_x吸蔵量が多く、上層3のCeO₂がNO_x吸蔵材の硫黄被毒を抑制して※

※いることが推察される。

【0046】さらに実施例5のように上層3のPtの担持量を下層2よりも少なくすると、ディーゼルパティキュレートの燃焼性能が低下していることも明らかである。

【 0 0 4 7 】

【発明の効果】すなわち本発明のバティキュレートフィルタによれば、貴金属の担持量の低減に伴うディーゼルバティキュレートの燃焼性能の低下が抑制されるとともに、NO_x吸蔵材の硫黄被毒も抑制される。

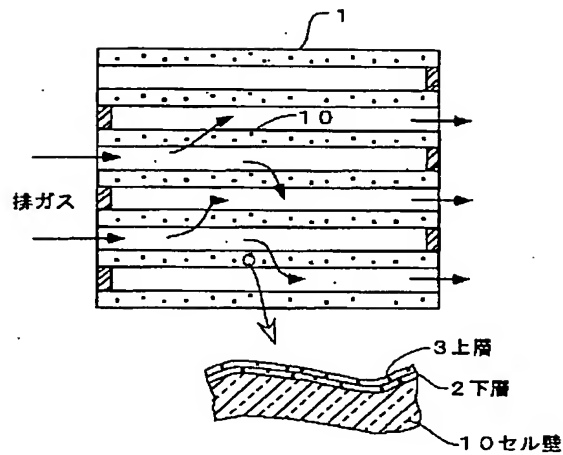
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例のパーティキュレートフィルタの概略構成を示す説明図である。

【符号の説明】

1 : 基体 2 : 下層 3 : 上層 1
0 : セル壁

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ラ-マ-ド' (参考)
B 0 1 D 53/94		B 0 1 J 23/58	A
B 0 1 J 23/58		F 0 1 N 3/08	A
F 0 1 N 3/08		3/10	A
3/10		3/24	E
3/24		3/28	3 0 1 C
3/28	3 0 1	B 0 1 D 53/36	1 0 3 B

F タ-ム (参考) 3G090 AA03

3G091 AA18 AA28 AB06 AB13 BA00
 BA07 BA11 BA14 BA39 FB10
 GA06 GA20 GA24 GB01W
 GB01X GB02W GB02Y GB03W
 GB03Y GB04W GB04Y GB05W
 GB06W GB10W GB10X GB13X
 GB17X HA14
 4D019 AA01 BA05 BB06 BC05 BC07
 CA01 CB09
 4D048 AA06 AA14 AB01 AB02 BA03X
 BA07X BA08X BA14X BA19X
 BA30X BA41X BB02 CC47
 CD05 EA04
 4G069 AA03 AA08 AA11 BA01B
 BA04B BA05B BA13B BB04B
 BC03B BC04B BC43B BC75B
 CA03 CA07 CA08 CA13 CA18
 DA06 EA19 EE06 FA02 FA03
 FB14